

令和 3 年 6 月 14 日現在

機関番号：32641

研究種目：研究活動スタート支援

研究期間：2019～2020

課題番号：19K23652

研究課題名（和文）電子伝達を機能する分子接着剤により結合した光触媒アセンブリの構築

研究課題名（英文）Development of photocatalyst assemblies by a molecular adhesive facilitating electron transport

研究代表者

中田 明伸（Nakada, Akinobu）

中央大学・理工学部・助教

研究者番号：20845531

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 2,200,000円

研究成果の概要（和文）：本研究では、光触媒粒子を選択的に結合する分子導線を開発し、これまでにない手法で新たな電子伝達系を構築することを目的とした。本研究の成果の一つとして、光触媒粒子表面におけるクロスカップリング反応により異種光触媒粒子を結合することに成功した。また、得られた異種粒子複合体に、光によって電子を動かす分子ユニットを導入することにも成功し、今後異種光触媒間の電子伝達制御と、それによる人工光合成型反応の高機能化が期待される。

研究成果の学術的意義や社会的意義

二酸化炭素還元や水分解水素製造など、持続可能社会の実現に向けて期待されている人工光合成型反応を効率よく機能するためには、天然の光合成が巧みに引き起こしている高効率な電子移動機構をシンプルに模倣し、人工系に組み込む必要がある。本研究の成果は、光合成複合体のように酸化と還元を機能する反応中心を電子伝達モジュールで複合化する人工系構築に向けた第一歩であり、今後複合体間電子伝達の制御を進めることで高効率な人工光合成反応の実現が期待できる。

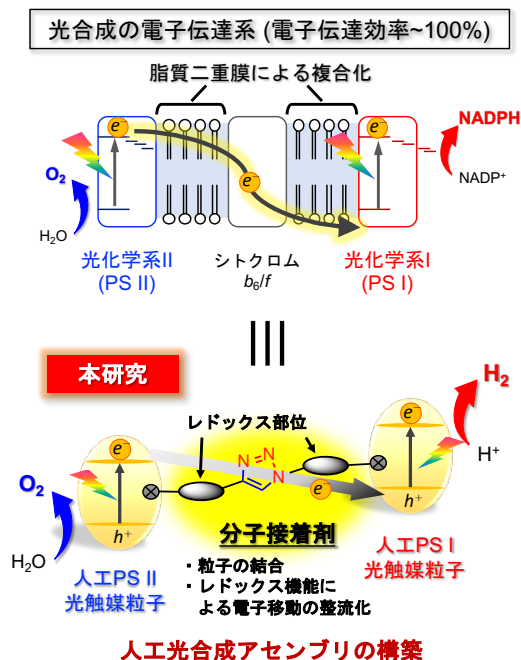
研究成果の概要（英文）：This work focused on developing molecular adhesive which facilitates electron transport by selective connecting photocatalyst materials. We demonstrated connection of two-different photocatalyst particles by using cross coupling of molecules attached on the surface. In addition, co-modification of a molecular unit, which facilitates photoinduced electron transfer, into the hetero-photocatalyst assembly. It is expected to control electron transport within the inter-particle photocatalyst assembly toward development of efficient photocatalysis of artificial photosynthetic reactions.

研究分野：光触媒

キーワード：電子伝達 光触媒 Z-スキーム カップリング反応 光増感反応 水分解

### 1. 研究開始当初の背景

水素 (H<sub>2</sub>) 社会の実現に向けて、再生可能エネルギーである太陽光をエネルギー源とした水分解による H<sub>2</sub> の製造・利用は、脱炭素化社会に向けたイノベーション戦略として位置づけられている。天然の光合成に倣い、水の酸化と還元それぞれを担う2種の光触媒を人工的な光反応系 (PS) I、II として用いた水分解系は、太陽光 H<sub>2</sub> 製造の主力アプローチとして盛んに研究が進められているが、高効率化に向けたさらなるブレークスルーが求められている。一方光合成では、PS II で光生成した電荷が PS I へとほぼ 100% の効率で伝達することにより、高効率な光エネルギー変換を実現している。人工水分解光触媒系においても、2種の光触媒間の電子伝達の効率化を図り電気化学的なバイアス (エネルギーの傾斜) や高品位な p-n 接合の形成が試みられているが、これらは外部エネルギーの投入や成膜によるコストアップのジレンマを抱えている。以上の背景から、人工系において PS I および PS II の役割を担う光触媒間の「電子伝達経路」を効果的に構築することが強く望まれている。



### 2. 研究の目的

上述の学術的背景に基づいた研究課題の核心をなす学術的「問い」は、人工光合成の電子伝達効率化に向けて必要な課題は何か、である。天然光合成では、PS II と PS I が脂質二重膜によって「結合」しており、その内部で複雑な酸化還元過程を介したエネルギーの傾斜を利用し、PS II → PS I への電子伝達が効率よく進行する。本研究では、水の酸化と還元それぞれを担うヘテロな光触媒を結合し、電子伝達の整流性を与える「レドックス活性な分子接着剤」を開発し、高効率な人工光合成アセンブリの構築を目的とした。

### 3. 研究の方法

本研究では、SC 粒子の表面に修飾した「分子接着剤」の結合形成反応により望みの SC 粒子のみをつなぎ合わせ、選択的な電子伝達を機能する手法を確立する。異種光触媒粒子の選択的接合を実現するために、我々は官能基選択的なクロスカップリング反応であるクリック反応に着目した。クリック反応の代表例であるフイスゲン反応では、少量の銅触媒を用いることでアジドとアセチレン分子が反応し、トリアゾール骨格として結合形成する。そこで、金属酸化物粒子に吸着可能なホスホン酸基と、クリック反応を進行するアジド/アセチレン部位を有する2種類の分子を合成し、これらをそれぞれ修飾した2種の金属酸化物粒子の表面クリック反応による複合化を検討した。さらに後半では、酸化物粒子に Ru(II) 錯体を修飾した色素増感型光触媒粒子に対する粒子の複合化も検討した。

### 4. 研究成果

#### (1) 表面クリック反応による金属酸化物粒子の複合化

金属酸化物粒子に吸着可能なホスホン酸基と、クリック反応を進行するためのアジドあるいはアセチレン部位を有する2種類の分子 (N<sub>3</sub>-P、≡-P) を合成した。得られた N<sub>3</sub>-P および ≡-P のメタノール溶液にそれぞれ TiO<sub>2</sub> 粉末を分散し、攪拌、ろ過することで分子の修飾を行った。なお、N<sub>3</sub>-P を吸着させた TiO<sub>2</sub> (N<sub>3</sub>-P/TiO<sub>2</sub>) は 2114 cm<sup>-1</sup> と 1507 cm<sup>-1</sup> にアジド骨格に特徴的な振動バンドを示した。N<sub>3</sub>-P/TiO<sub>2</sub> と ≡-P/TiO<sub>2</sub> のクリック反応を検討した。上述のクリック反応と同様の条件で、フェニル-2-プロピニルエーテルの代わりに ≡-P/TiO<sub>2</sub> を分散させ室温で攪拌したところ、添加した銅(I)触媒量の増加に従って 2114 cm<sup>-1</sup> のアジド由来の振動バンドが減少し、1520cm<sup>-1</sup> のトリアゾール骨格の吸収が明確に観測された(図1)。これは、TiO<sub>2</sub> 表面に修飾した分子間においてクリック反応が進行し、TiO<sub>2</sub> 粒子を結合することが可能であることを明確に示す結果である。

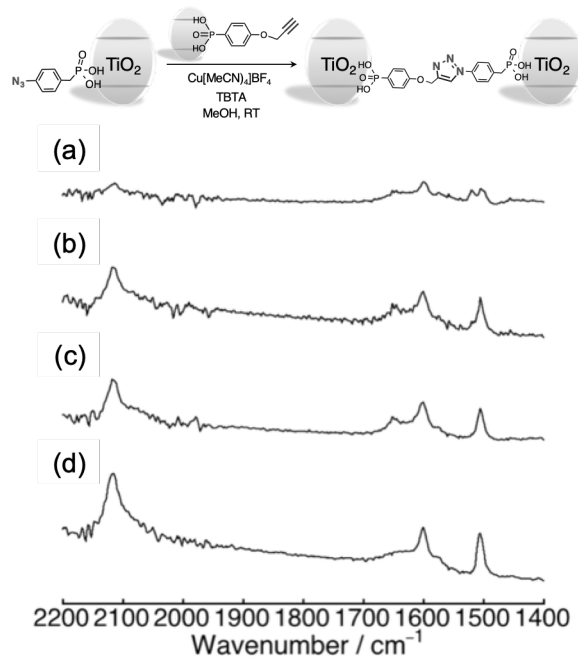


図 1  $[\text{Cu}(\text{MeCN})_4](\text{BF}_4)$  を (a) 50、(b) 100、(c) 50、(d) 20 および (e) 0 mol% 含む MeOH 溶液中で  $\text{N}_3\text{-P}/\text{TiO}_2$  と  $\equiv\text{-P}/\text{TiO}_2$  をクリック反応した生成物の FT-IR スペクトル

さらに、異種光触媒粒子の複合化も検討した。Rh をドーブした  $\text{SrTiO}_3$  粉末 ( $\text{SrTiO}_3:\text{Rh}$ ) に  $\equiv\text{-P}$  を修飾し、 $\text{N}_3\text{-P}/\text{TiO}_2$  とのクリック反応を行い、得られた粉末を電子顕微鏡を用いて観察した。アジドやトリアゾールの用いた  $\text{TiO}_2$  は 50 nm 程度の一次粒子を有するのに対し、 $\text{SrTiO}_3:\text{Rh}$  は数百 nm の粒径を持つ粒子であり、これらを混合した粉末の SEM 像ではこれらがバラバラに混合された様子が観測された (図 2a)。一方、クリック反応により得られた粉末の SEM 像では、 $\text{SrTiO}_3:\text{Rh}$  の表面に  $\text{TiO}_2$  粒子が複合化した様子が明確に観測され (図 2b)、異種光触媒の結合が可能であることが示唆された。

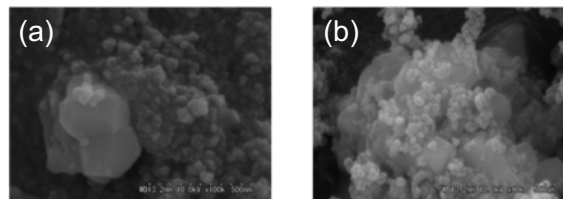


図 2 (a)  $\text{SrTiO}_3$  と  $\text{TiO}_2$  を物理混合した粉末の SEM 像および (b)  $\equiv\text{-P}/\text{SrTiO}_3$  と  $\text{N}_3\text{-P}/\text{TiO}_2$  をクリック反応した生成物の SEM 像

## (2) Ru(II) 錯体修飾 $\text{TiO}_2$ 粒子の複合化

$[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$  系錯体 (bpy: ビピリジン) は古くから光励起により電子移動を媒介するレドックス光増感剤として知られている。この光増感能を利用し、 $\text{TiO}_2$  などのワイドギャップ半導体に  $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$  系錯体を修飾することで可視光にตอบสนองして電子移動し、 $\text{H}_2$  を生成する色素増感型光触媒が報告されている。そこで本研究では、Ru(II) 錯体/ $\text{TiO}_2$  型の光触媒粒子のクリック反応による複合化についても検討した。

$\text{TiO}_2$  表面への吸着基としてピリジル基を有する 3 種の Ru(II) 錯体 **RuX** を合成した。**RuX** を白金を担持した  $\text{TiO}_2$  粉末に複合化した **RuX**/Pt/ $\text{TiO}_2$  を用いて、トリエタノールアミン水溶液 (10%) 中、可視光 ( $\lambda > 400 \text{ nm}$ ) を照射すると水素が生成した (図 3)。一方 **RuX** を修飾していない Pt/ $\text{TiO}_2$  では一切  $\text{H}_2$  生成が観測されなかったことから、**RuX** が可視光を吸収して生成した励起電子が  $\text{TiO}_2$  の伝導帯へ注入され、 $\text{TiO}_2$  の Pt 上で水が還元されることで  $\text{H}_2$  が生成したと考えられる。

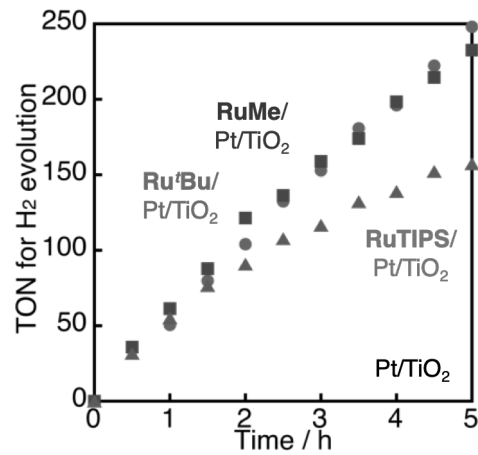


図 3 トリエタノールアミン水溶液中における RuX/Pt/TiO<sub>2</sub> の水素生成特性 ( $\lambda > 400$  nm)

上述のように可視光に応答して電子移動を進行し、H<sub>2</sub> を生成する RuX/TiO<sub>2</sub> 光触媒粒子をクリック反応で結合できれば、本研究の目的である光電子移動を機能する複合体光触媒が実現可能となる。そこで、RuX/TiO<sub>2</sub> 粉末に N<sub>3</sub>-P を共修飾し、≡-P/TiO<sub>2</sub> とクリック反応を行った。反応前後の IR スペクトルを比較すると、いずれの場合もアジド由来の 2114 cm<sup>-1</sup> の振動バンド強度が大幅に減少し、ごくわずかではあるが 1520 cm<sup>-1</sup> が観測された一方、N<sub>3</sub>-P/RuX/TiO<sub>2</sub> と ≡-P/TiO<sub>2</sub> を物理混合した粉末ではこのような変化は確認されなかったことから、RuX を修飾した光触媒粒子もクリック反応により複合化することが可能であることが示された。

本研究では、2 種の異なる光触媒からなる Z-スキーム光触媒系の効率向上に向けて、異種光触媒を化学結合により複合化する手法を開発した。これまでも 2 種の光触媒を複合化する研究は報告があるが、その多くは加熱により粒子を接合する手法であるため、その接合には選択性がなく、光増感錯体のような熱に弱い機能性分子を修飾した光触媒の複合化は困難であった。それに対し本手法は、TiO<sub>2</sub> と SrTiO<sub>3</sub> といった異種光触媒粒子の室温下における複合化も可能であり、RuX を修飾した光触媒粒子の複合化も実証できた。本研究期間内では得られた複合体における光電子伝達挙動の検討と制御には至らなかったが、今後は表面に修飾した Ru(II) 錯体の光電子注入を観測することで異種光触媒粒子間の電子伝達挙動を解明し、制御指針を打ち立てる研究を推進する予定である。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計0件

〔学会発表〕 計4件（うち招待講演 0件 / うち国際学会 0件）

1. 発表者名 栗山 智帆・張 浩徹・中田 明伸
2. 発表標題 ピリジルアンカーを有するRu(II)錯体修飾TiO <sub>2</sub> 光触媒の水素生成及び表面クリック反応に対する置換基効果
3. 学会等名 日本化学会第101春季年会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 栗山 智帆・張 浩徹・中田 明伸
2. 発表標題 表面クリック反応によるRu(II)錯体修飾半導体光触媒の複合化
3. 学会等名 錯体化学会第70回討論会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 栗山 智帆・張 浩徹・中田 明伸
2. 発表標題 表面クリック反応による半導体光触媒粒子の複合化
3. 学会等名 サブウェイセミナー
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 栗山智帆、張浩徹、中田明伸
2. 発表標題 表面クリック反応による半導体光触媒粒子の複合化
3. 学会等名 日本化学会第100春季年会
4. 発表年 2020年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
--	---------------------------	-----------------------	----

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------